

(19) 世界知的所有権機関  
国際事務局(43) 国際公開日  
2002 年 12 月 19 日 (19.12.2002)

PCT

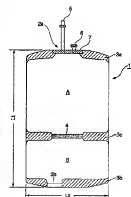
(10) 国際公開番号  
WO 02/100738 A1

- (51) 国際特許分類: B65D 81/32, (71) 出願人 / 米国を除く全ての指定国について: 三菱化学株式会社 (MITSUBISHI CHEMICAL CORPORATION) [JP/JP]; 〒100-0005 東京都千代田区丸の内二丁目 5 番 2 号 Tokyo (JP). キュービー株式会社 (Q.P. CORPORATION) [JP/JP]; 〒150-0002 東京都渋谷区渋谷一丁目 4 番 1 3 号 Tokyo (JP).
- (21) 国際出願番号: PCT/JP02/05610
- (22) 国際出願日: 2002 年 6 月 6 日 (06.06.2002)
- (25) 国際公開の言語: 日本語 (72) 発明者: および (75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 斎藤 寿俊 (SAITO, Hisatoshi) [JP/JP]; 〒216-0003 神奈川県川崎市宮前区有馬 9 丁目 1 1 番 1 1 号 Kanagawa (JP). 西原 義夫 (NISHIHARA, Yoshio) [JP/JP]; 〒612-8006 京都府京都市伏見区桃山町大島 3 8-2 1 5 Kyoto (JP). 高柳 健二郎 (TAKAYANAGI, Kenjiro) [JP/JP]; 〒
- (30) 優先権データ: 特願 2001-172705 2001 年 6 月 7 日 (07.06.2001) JP

[続編有]

(54) Title: DUPLEX CONTAINER

(54) 発明の名称: 複室容器



(57) Abstract: A duplex container comprising a resin film or sheet formed into a bag by heat sealing, and a partition formed inside thereof, wherein a heat sealing unit is composed of a specific propylene resin composition obtained by multi-step polymerizing. This duplex container can provide a difference in heat sealing strength edge portion thereof that is larger than those in conventional ones, easily controls the temperature of a heat sealing mold when the partition is formed, and is excellent in safety, flexibility, transparency and heat resistance that permit application in a medical field.

(57) 要約:

ヒートシールによって樹脂フィルム又はシートを製袋化して成り且つ内部に仕切り部が形成された複室容器であって、ヒートシール部が多段重合で得られた特定のプロピレン系樹脂組成物にて構成されている複室容器。この複室容器は、容器内の仕切り部と容器の周縁部分とのヒートシール強度の差を従来よりも大きくすることが出来、仕切り部を形成する際のヒートシール金型の温度管理が容易であり、更に、医療分野に使用するのが可能な、安全性、柔軟性、透明性、耐熱性に優れる。

WO 02/100738 A1



510-8530 三重県 四日市市 東邦町一番地 三菱化学株式会社内 Mie (JP).

(84) 指定国 (広域): ヨーロッパ特許 (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE, TR).

(74) 代理人: 岡田 数彦 (OKADA, Kazuhiko); 〒102-0073 東京都千代田区九段北一丁目10番1号 九段勤業ビル6階 Tokyo (JP).

添付公開書類:

- 国際調査報告書
- 請求の範囲の補正の期限前の公開であり、補正書受理の際には再公開される。

(81) 指定国 (国内): CN, SG, US.

2文字コード及び他の略語については、定期発行される各PCTガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語のガイダンスノート」を参照。

## 明 細 書

## 複室容器

## 技術分野

本発明は、複室容器に関し、詳しくは、ヒートシールによって樹脂フィルム又はシートを製袋化して成り且つ内部に仕切り部が形成された複室容器に関する。

## 背景技術

従来、様々の物品を充填包装するために多くの包装用容器が提案されているが、その一つに、ヒートシールによって樹脂フィルム又はシートを製袋化して成り且つ内部に仕切り部が形成された複室容器であって、ヒートシールによって形成された仕切り部の樹脂フィルム又はシート同士が剥離可能に構成された複室容器が提案されている（例えば、実開昭56-53062号公報、実開昭57-105272号公報、実開平3-66845号公報）。斯かる複室容器は、例えば、レトルト食品などの飲食品、医薬品、化粧品、接着剤などの化学品、使い捨てカイロ等の雑貨品であって、使用する直前に二成分ないしそれ以上を混合して使用する様な各種の物品の充填包装に採用されている。

特に医薬品の分野では、複数の薬剤成分を混合した状態で生体内に投与することが普通に行われているが、この際、混合操作を無菌的に所謂クローズドシステムで行うために、また、容易に操作するために、前記の様な複室容器が広く使用されている（例えば、特公平6-26563号、特開昭63-309263号、特開平1-240469号、特開平

2-4671号、特開平2-57584号、特開平2-241457号、特開平2-255418号、特開平4-242647号、特開平5-31153号、特開平5-68702号、特開平8-131515号、特開平8-229100号、特開2000-70331号の各公報)。

上記の様な複室容器の場合、外界(大気)とつながる容器の周縁部分は、十分なヒートシール強度を有していることが必要であるが、容器内部の仕切り部は、製造時あるいは輸送時においては樹脂フィルム又はシート同士が剥離し難く、使用時(混合時)においては手または器具などで容易に剥離され得る程度のヒートシール強度を有していることが重要である。

従って、複室容器のヒートシール部の材質の選定が重要となるが、現状は、ポリエチレンとポリプロピレンの組成物、ポリエチレンと架橋ポリエチレンとの組成物などが使用されている。

しかしながら、上記の様な従来の材質では、適切なヒートシール条件の範囲が狭いため、容器内の仕切り部と容器の周縁部分とのヒートシール強度に十分な差異を設けることが困難である。従って、仕切り部の樹脂フィルム又はシート同士の剥離性を考慮してヒートシール強度を適度に調節した場合は容器の周縁部分のヒートシール強度が低下する。逆に、周縁部分のヒートシール強度を考慮してヒートシール強度を高めた場合は仕切り部の樹脂フィルム又はシート同士の剥離性が損なわれる。

例えば、前記の特開平8-131515号、特開平8-229100号、特開2000-70331号の各公報にて提案された複室容器の場合、容器内の仕切り部と容器の周縁部分とのヒートシール強度(180°剥離強度)の差は僅かに2kgf/15mm程度である。

また、従来の材質では、剥離可能な仕切り部を形成できるヒートシー

ル温度域が一般に10℃以下と狭いため、ヒートシール温度が僅かに変化しただけでシール強度が極端に変化する問題がある。従って、仕切り部を形成する際のヒートシール金型の温度管理が非常に難しく、不良品の発生率が高く、複室容器の大量生産における阻害要因になっている。

更に、医療用の複室容器においては、容器内の仕切り部と容器の周縁部分とのヒートシール強度に関する上記の問題を解決するだけでなく、安全性、柔軟性、透明性、耐熱性（加熱加圧殺菌耐性）等の要件を満たすことが必要であるが、例えば、ポリエチレンとポリプロピレンの組成物は、透明性や耐熱性が十分でないという問題がある。

本発明は、上記実情に鑑みなされたものであり、その目的は、ヒートシールによって樹脂フィルム又はシートを製袋化して成り且つ内部に仕切り部が形成された複室容器であって、容器内の仕切り部と容器の周縁部分とのヒートシール強度の差を従来よりも大きくすることが出来、仕切り部を形成する際のヒートシール金型の温度管理が容易であり、更に、医療分野に使用することが可能な、安全性、柔軟性、透明性、耐熱性に優れた複室容器を提供することにある。

#### 図面の簡単な説明

本発明の複室容器の一例の平面説明図である。1は医療用複室容器の本体、2a、2bは薬液充填口、3a、3b、3cは強シール部、4は弱シール部、5は薬液充填排出管、6は混注口、7：舟形ポート、A、Bは収容室を表す。

#### 発明の開示

本発明者らは、鋭意検討を重ねた結果、複室容器のヒートシール部の

材質として特定のプロピレン系樹脂組成物を使用することにより、上記の目的を容易に達成し得るとの知見を得、本発明の完成に至った。

すなわち、本発明の第1の要旨は、ヒートシールによって樹脂フィルム又はシートを製袋化して成り且つ内部に仕切り部が形成された複室容器であって、ヒートシール部が、第1段重合によって得られた下記(A)成分と第2段重合によって得られた下記(B)成分とを含有し、両成分の合計量に対する(A)成分の割合が10～60重量%で(B)成分の割合が40～90重量%であるプロピレン系樹脂組成物にて構成されていることを特徴とする複室容器に存する。

(A)成分：アイソタクチックインデックスが90%以上のプロピレンを主成分とする重合体成分。

(B)成分：プロピレンとエチレンとを必須成分とする、プロピレンと炭素原子数8以下の他の $\alpha$ -オレフィンとの共重合体から成り、室温でキシレンに不溶な成分が(A)成分および(B)成分を合わせた全重合体中の20重量%超過70重量%以下であり、室温でキシレンに可溶な成分が(A)成分および(B)成分を合わせた全重合体中の10重量%以上60重量%以下であって、室温でキシレンに可溶な成分中のプロピレン以外の $\alpha$ -オレフィンの含有量が20重量%未満である共重合体成分。

本発明の第2の要旨は、ヒートシールによって樹脂フィルム又はシートを製袋化して成り且つ内部に仕切り部が形成された複室容器であって、ヒートシール部が、以下の(i)～(iv)に記載の条件を満足するプロピレン系樹脂組成物にて構成されていることを特徴とする複室容器に存する。

(i) プロピレン含有量が85～95重量%である。

(ii) プロピレン以外の  $\alpha$ -オレフィンの含有量（以下「 $\alpha t$ 」と示す。単位：重量％）と室温でキシレンに可溶な成分（以下「 $CXS$ 」と示す）とが次式の関係を満たす。

$$CXS > 5\alpha t - 25 \quad (\text{但し } \alpha t \text{ は } 5 \sim 15 \text{ 重量}\%)$$

(iii) 融点ピーク温度が  $160^{\circ}\text{C}$  以上である。

(iv) 引張降伏点応力が  $15\text{ MPa}$  以下である。

そして、本発明の第3の要旨は、ヒートシールによって樹脂フィルム又はシートを製袋化して成り且つ内部に仕切り部が形成された複室容器であって、ヒートシール部が、 $0.2\text{ kgf}/15\text{ mm}$ のヒートシール強度を与えるヒートシール温度（ $T1$ ）（ $^{\circ}\text{C}$ ）と $2.0\text{ kgf}/15\text{ mm}$ のヒートシール強度を与えるヒートシール温度（ $T2$ ）（ $^{\circ}\text{C}$ ）との温度差（ $T2 - T1$ ）が $20^{\circ}\text{C}$ 以上であり、且つ、 $3\text{ kgf}/15\text{ mm}$ 以上のヒートシール強度を達成することが出来るプロピレン系樹脂組成物にて構成されていることを特徴とする複室容器に存する。

以下、本発明を詳細に説明する。本発明の複室容器の形態としては、特に限定されないが、例えば、図1に示す様な形態を採り得る。図1に示す複室容器は、公知の方法に従い、インフレーション法で得られたフィルム円筒体をヒートシールによって製袋化した医療用複室容器であり、次の様な構造と機能を有する。

すなわち、容器本体（1）の両端部には薬液充填口部（2a）及び（2b）を残して強シール部（3a）及び（3b）が形成され、容器本体（1）の中間部より若干下方の位置には上方の収容室（A）と下方の収容室（B）とに区画する仕切り部が設けられ、当該仕切り部は、左右から延びる強シール部（3c）と各強シール部（3c）の間に形成された弱シール部（4）から成り、一方の薬液充填口部（2a）には薬液充

填排出管（５）及び混注口（６）が接続された舟形ポート（７）が溶着されている。そして、使用時（混合時）には、手または器具で収容室（Ａ）又は（Ｂ）を押圧することにより、仕切り部の弱シール部（４）のフィルム同士が剥離し、収容室（Ａ）と（Ｂ）とが連通することにより、隔離されていた薬液を容易に混合できる。

<第１の要旨に係る本発明（第１発明）の複室容器>

先ず、第１発明の複室容器について説明する。第１発明の特徴は、複室容器のヒートシール部が、第１段重合によって得られた下記（Ａ）成分と第２段重合によって得られた下記（Ｂ）成分とを含有し、両成分の合計量に対する（Ａ）成分の割合が１０～６０重量％で（Ｂ）成分の割合が４０～９０重量％であるプロピレン系樹脂組成物にて構成されている点にある。

（Ａ）成分：アイソタクチックインデックスが９０％以上のプロピレンを主成分とする重合体成分。

（Ｂ）成分：プロピレンとエチレンとを必須成分とする、プロピレンと炭素原子数８以下の他の $\alpha$ -オレフィンとの共重合体から成り、室温でキシレンに不溶な成分が（Ａ）成分および（Ｂ）成分を合わせた全重合体中の２０重量％超過７０重量％以下であり、室温でキシレンに可溶な成分が（Ａ）成分および（Ｂ）成分を合わせた全重合体中の１０重量％以上６０重量％以下であって、室温でキシレンに可溶な成分中のプロピレン以外の $\alpha$ -オレフィンの含有量が２０重量％未満である共重合体成分。

上記の（Ａ）成分は、通常、室温でキシレンに不溶な成分（結晶性成分）と、室温でキシレンに可溶な成分（非晶性成分）とから成り、前者の結晶性成分の含有割合がアイソタクチックインデックスに実質的に対



応する。「プロピレンを主成分とする重合体成分」とは、重合体中にプロピレン由来の構成単位が通常70重量%以上含有されている重合体を意味する。プロピレン由来の構成単位の含有割合は、好ましくは90重量%以上、更に好ましくは95重量%以上、特に好ましくは100重量%（プロピレン単独重合体）である。（A）成分のアイソタクチックインデックスが90%未満の場合はプロピレン系樹脂組成物の耐熱性が劣る傾向となる。

上記の（B）成分で使用する他の $\alpha$ -オレフィンとしては、例えば、1-ブテン、3-メチル-1-ブテン、1-ペンテン、4-メチル-1-ペンテン、1-ヘキセン、1-オクテン等が挙げられる。特に好ましい（B）成分はプロピレン-エチレン共重合体である。

上記の（B）成分における（A）成分および（B）成分を合わせた全重合体中の「室温でキシレンに不溶な成分」の割合は、20重量%超過70重量%以下であるが、好ましくは25～65重量%である。「室温でキシレンに不溶な成分」の割合が20重量%以下の場合は、プロピレン系樹脂組成物の透明性が劣る傾向となり、70重量%を超える場合は、柔軟性が劣る傾向となる。

上記の（B）成分における（A）成分および（B）成分を合わせた全重合体中の「室温でキシレンに可溶な成分」の割合は、10重量%以上60重量%以下であるが、好ましくは15～60重量%である。「室温でキシレンに可溶な成分」の割合が10重量%未満の場合は、プロピレン系樹脂組成物の柔軟性が劣る傾向となり、60重量%を超える場合は、耐熱性が劣る傾向となる。

また、上記の「室温でキシレンに可溶な成分」中のプロピレン以外の $\alpha$ -オレフィンの含有量は、20重量%未満であるが、好ましくは10

～18重量%である。「室温でキシレンに可溶な成分」中のプロピレン以外の $\alpha$ -オレフィンの含有量が20重量%以上の場合は、プロピレン系樹脂組成物の透明性が悪化する傾向となる。

上記の各成分の合計量に対する(A)成分の割合は、好ましくは20～50重量%、(B)成分の割合は好ましくは50～80重量%である。

(A)成分の割合が10重量%未満で(B)成分の割合が90重量%を超える場合は、プロピレン系樹脂組成物の耐熱性が劣る傾向となり、

(A)成分の割合が60重量%を超え(B)成分の割合が40重量%未満の場合は、柔軟性と透明性が不十分となる。

上記のプロピレン系樹脂組成物は、以下の(i)～(iv)に記載の条件を満足することが好ましい。

(i) (A)成分および(B)成分を合わせた全重合体中のプロピレン含有量が85～95重量%である。

(ii) (A)成分および(B)成分を合わせた全重合体中のプロピレン以外の $\alpha$ -オレフィンの含有量(以下「 $\alpha$ t」と示す。単位:重量%)と室温でキシレンに可溶な成分(以下「CXS」と示す)とが次式の関係を満たす。

$$CXS > 5\alpha t - 25 \quad (\text{但し } \alpha t \text{ は } 5 \sim 15 \text{ 重量\%})$$

(iii) 融点ピーク温度が160℃以上である。

(iv) 引張降伏点応力が15MPa以下である。

上記の条件(i)に関しては、プロピレンの含有量および炭素原子数2～8のプロピレン以外の $\alpha$ -オレフィン含有量は、それぞれ85～95重量%及び5～15重量%であることが好ましい。更に、プロピレン含有量およびプロピレン以外の $\alpha$ -オレフィンの含有量は、それぞれ87～95重量%及び5～13重量%であることが好ましく、それぞれ8

8～9.2重量%および8～12重量%の範囲であることが更に好ましい。プロピレン含有量が前記範囲を超える場合（プロピレン以外の $\alpha$ -オレフィンの含有量が前記範囲未満の場合）は、プロピレン系樹脂組成物の柔軟性が乏しくなり、プロピレン含有量が前記範囲未満の場合（プロピレン以外の $\alpha$ -オレフィンの含有量が前記範囲を超える場合）は、透明性が低下する傾向となる。

上記の条件 (i) の条件を満たさない場合は、プロピレン系樹脂組成物の透明性が低下する傾向となる。

第1本発明で使用する好ましいプロピレン系樹脂組成物は、上記の (i) 及び (ii) の条件を満たし、プロピレン単独重合体と同等レベルの融点を有し、そのピーク温度は160℃以上と、高い耐熱性を有する（上記の (iii) の条件）。しかも、柔軟性に富む（上記の (iv) の条件）。なお、引張降伏点応力は、ISO-R 1184の規定による値である。

上記のプロピレン系樹脂組成物において、(A) 成分は第1段重合によって得られ、(B) 成分は第2段重合によって得られる。例えば、少なくとも二段階の重合により、すなわち、一段目でプロピレン単独重合体を製造した後、二段目以降において、前段で得られた重合体の存在下にプロピレンとエチレンとを必須成分とするプロピレンと炭素原子数2～8の他の $\alpha$ -オレフィンとの共重合体を製造する。そして、全体としてプロピレン含有量が8.5～9.5重量%、プロピレン以外の $\alpha$ -オレフィンの含有量が5～15重量%の組成物とするのが好ましい。

上記の逐次重合に使用される触媒は、特に限定されるものではないが、有機アルミニウム化合物と、チタン原子、マグネシウム原子、ハロゲン原子および電子供与性化合物を必須とする固体成分とから成る触媒が好ましい。

上記の有機アルミニウム化合物としては、一般式  $R^1_m AlX_{(3-m)}$  (式中、 $R^1$ は炭素原子数1～12の炭化水素残基、Xはハロゲン原子を示し、mは1～3の数である) で表される化合物が使用される。斯かる有機アルミニウム化合物の具体例としては、トリメチルアルミニウム、トリエチルアルミニウム等のトリアルキルアルミニウム、ジメチルアルミニウムクロリド、ジエチルアルミニウムクロリド等のジアルキルアルミニウムハライド、メチルアルミニウムセスキクロリド、エチルアルミニウムセスキクロリド等のアルキルアルミニウムセスキハライド、メチルアルミニウムジクロリド、エチルアルミニウムジクロリド等のアルキルアルミニウムジハライド、ジエチルアルミニウムハイドライド等のアルキルアルミニウムハイドライド等が挙げられる。

上記の固体成分においてチタン原子の供給源となるチタン化合物としては、一般式  $Ti(OR^2)_{(4-n)}X_n$  (式中、 $R^2$ は炭素原子数1～10の炭化水素残基、Xはハロゲン原子を示し、nは0～4の数である) で表される化合物が使用される。中でも、四塩化チタン、テトラエトキシチタン、テトラブトキシチタン等が好ましい。

マグネシウム原子の供給源となるマグネシウム化合物としては、例えば、ジアルキルマグネシウム、マグネシウムジハライド、ジアルコキシマグネシウム、アルコキシマグネシウムハライド等が挙げられ、中でもマグネシウムジハライド等が好ましい。ハロゲン原子としては、弗素、塩素、臭素、沃素が挙げられ、中でも塩素が好ましい。ハロゲン原子は、通常、前記のチタン化合物やマグネシウム化合物から供給されるが、アルミニウムのハロゲン化物、珪素のハロゲン化物、タングステンのハロゲン化物などの他のハロゲン供給源から供給されてもよい。

電子供与性化合物としては、アルコール類、フェノール類、ケトン類、

アルデヒド類、カルボン酸類、有機酸または無機酸およびその誘導体などの含酸素化合物、アンモニア、アミン類、ニトリル類、イソシアネート類などの含窒素化合物などが挙げられる。これらの中では、無機酸エステル、有機酸エステル、有機酸ハライドが好ましく、珪酸エステル、フタル酸エステル、酢酸セロソルブエステル、フタル酸ハライドが更に好ましい。

上記の珪酸エステルとしては、一般式  $R^3R^4_{(3-p)}Si(OR^5)_p$  (式中、 $R^3$ は炭素原子数3～20(好ましくは4～10)の分岐脂肪族炭化水素残基または炭素原子数5～20(好ましくは6～10)の環状脂肪族炭化水素残基を示し、 $R^4$ は炭素原子数1～20(好ましくは1～10)の分岐または直鎖脂肪族炭化水素残基を示し、 $R^5$ は炭素原子数1～10(好ましくは1～4)の脂肪族炭化水素残基を示し、 $p$ は1～3の数である)で表される有機珪素化合物が使用される。斯かる有機珪素化合物の具体例としては、 $t$ -ブチルメチルジメトキシシラン、 $t$ -ブチルメチルジエトキシシラン、シクロヘキシルメチルジメトキシシラン、シクロヘキシルメチルジエトキシシラン等が挙げられる。

プロピレン系樹脂組成物の製造は、第一段階でプロピレン又はプロピレンと炭素原子数2～8の他の $\alpha$ -オレフィンを供給し、前記の触媒の存在下に温度50～150℃(好ましくは50～100℃)、プロピレンの分圧0.5～4.5 MPa(好ましくは1.0～3.5 MPa)の条件下、プロピレンを主成分とする $\alpha$ -オレフィンの重合を実施して(A)成分を生成させ、続いて、第二段階で、プロピレンとエチレン(又はプロピレンとエチレンと炭素原子数4～8の $\alpha$ -オレフィン)とを供給し、前記触媒の存在下に温度50～150℃(好ましくは50～100℃)、プロピレン及びエチレンの分圧各0.3～4.5 MPa

(好ましくは 0.5 ~ 3.5 MPa) の条件下、プロピレン-エチレン共重合またはプロピレン-エチレン- $\alpha$ -オレフィン共重合を実施して (B) 成分を生成させることにより行うことが出来る。

上記の重合は、回分式、連続式、半回分式の何れによってもよい。そして、第一段階の重合は気相または液相中、また、第二段階以降の重合も気相または液相中、特に気相中で実施するのが好ましく、各段階の滞留時間は、各々 0.5 ~ 10 時間 (好ましくは 1 ~ 5 時間) とするのがよい。

上記の方法において、(A) 成分および (B) 成分の含有量は、各段階において重合させる単量体の量により、また、(A) 成分のアイソタクチックインデックスは使用する触媒の種類や重合条件 (温度、圧力など) や仕込単量体の組成により、それぞれ調節できる。(B) 成分における「室温でキシレンに不溶な成分」や「室温でキシレンに可溶な成分」は、各重合段階において仕込む単量体の組成や各段階における重合体の生成量、例えば水素供給量で調節される分子量などにより調節することが出来る。また、触媒の種類を選択によっても調節が可能である。また、前述の条件 (ii) 及び (iii) の条件は、第一段階と第二段階以降の重合量の割合や例えば水素供給量で調節される分子量により調節することが好ましい。

前記の方法で製造されるプロピレン系樹脂組成物の粉体粒子にベタツキ等の問題が生じる際は、粉体粒子の流動性を付与するため、第一段階での重合後、第二段階での重合開始前または重合途中に、活性水素含有化合物を添加することが好ましい。活性水素含有化合物としては、例えば、水、アルコール類、フェノール類、アルデヒド類、カルボン酸類、酸アミド類、アンモニア、アミン類などが挙げられる。活性水素含有化

化合物の添加量は、通常、触媒の固体成分中のチタン原子に対して100～1000倍モル、触媒の有機アルミニウム化合物に対して2～5倍モルの範囲である。

プロピレン系樹脂組成物には、その透明性および耐熱性を損なわない範囲で、エチレン- $\alpha$ -オレフィン共重合体、エチレン-酢酸ビニル共重合体等のエチレン系重合体、プロピレン- $\alpha$ -オレフィン共重合体、シンジオタクチックポリプロピレン等のプロピレン系重合体、スチレンとブタジエン、イソプレン等の共役ジエンとのブロック共重合体の水素添加物などを配合してもよく、また、プロピレン系重合体の透明性向上に常用される $\alpha$ 晶結晶核剤を添加してもよい。更に、柔軟性などを付与するためにゴム用軟化剤が配合されてもよい。

また、プロピレン系樹脂組成物には、第1発明の効果を損なわない範囲で、上記以外のその他の各種樹脂やゴム、ガラス繊維、炭酸カルシウム、シリカ、タルク、マイカ、クレー等の充填材、酸化防止剤、光安定剤、帯電防止剤、滑剤、分散剤、中和剤、難燃剤などの各種添加剤を必要に応じて添加してもよい。

前記のプロピレン系樹脂組成物は、単層のフィルム又はシートとして使用することが出来る。フィルム又はシートは、例えば、インフレーション法、Tダイ法、カレンダー法によって得ることが出来る。また、前記のプロピレン系樹脂組成物は、積層のフィルム又はシートとして使用することが出来る。積層のフィルム又はシートは、例えば、押出ラミネート法、熱ラミネート法、ドライラミネート法によって得ることが出来る。上記の各フィルムは一軸または二軸方向に延伸することも出来る。延伸は、例えば、ロール法、テンター法、チューブラー法によって行うことが出来る。

積層のフィルム又はシートの場合、プロピレン系樹脂組成物で構成されるヒートシール層（複室容器の最内層）以外の層は、複室容器の酸素や水蒸気に対するガスバリアー性、透明性、柔軟性、耐熱性、強度などの要求性能に応じて他のポリマーまたは組成物を適宜選択すればよい。例えば、三層構造の場合、医療用の複室容器としての前記要求性能を満たす層構成の一例は次の通りである。すなわち、中間層の構成材料としては、結晶性ポリプロピレンのホモポリマー又はコポリマーと各種エラストマーとの組成物、非結晶性または低結晶性ポリプロピレン等が挙げられる。特にプロピレン系樹脂組成物とスチレン系エラストマーとから成る樹脂組成物が好適である。この場合、プロピレン系樹脂組成物の割合は50～99重量%、スチレン系エラストマーの割合は1～50重量%とされる。一方、最外層（容器の外壁面）の構成材料としては、プロピレンランダム共重合体樹脂またはプロピレン系樹脂組成物とプロピレンランダム共重合体樹脂とから成る樹脂組成物が挙げられる。この場合、プロピレン系樹脂組成物の割合は5～80重量%、プロピレンランダム共重合体樹脂の割合は20～95重量%とされる。

上記のスチレン系エラストマーとは、ビニル芳香族炭化水素・共役ジエンブロック共重合体の水素添加誘導体を示し、一般式： $a(b-a)_n$ 、 $(a-b)_n$  又は  $a-b-c$  で表されるブロック共重合体の水素添加誘導体の1種または2種以上である。（ただし、式中、 $(a)$  はモノビニル置換芳香族炭化水素の重合体ブロック、 $(b)$  はモノビニル置換芳香族炭化水素と共役ジエンとのランダム共重合体ブロック又は共役ジエンのエラストマー性重合体ブロック、 $(c)$  はモノビニル置換芳香族炭化水素と共役ジエンとのブロックであって且つモノビニル置換芳香族炭化水素が漸増するテーパーブロックであり、 $n$  は1～5の整数である）



上記の重合体ブロック (a)、(b) 又は (c) を構成する単量体のビニル芳香族炭化水素としては、スチレン、 $\alpha$ -メチルスチレン、(o-, m-, p-) メチルスチレン、1, 3-ジメチルスチレン、ビニルナフタレン、ビニルアントラセン等が挙げられ、これらの中では、スチレン又は  $\alpha$ -メチルスチレンが好ましい。上記の重合体ブロック (b) 又は (c) における共役ジエン単量体としては、ブタジエン及び／又はイソプレンが好ましい。

重合体ブロック (b) 又は (c) を形成するためにブタジエンが単一の共役ジエン単量体として使用される場合は、ブロック共重合体が水素添加されて二重結合が飽和された後、エラストマー性を保持する目的で、ポリブタジエンにおけるマイクロ構造中の 1, 2-マイクロ構造が 20~50 重量%となる重合条件を採用するのが好ましい。1, 2-マイクロ構造の好ましい割合は 35~45 重量%である。

重合体ブロック (a) の水素添加ブロック共重合体中に占める割合または重合体ブロック (a) と重合体ブロック (c) のビニル芳香族化合物の含量の和は、通常 3~50 重量%、好ましくは 5~45 重量%、更に好ましくは 5~40 重量%である。重合体ブロック (a) の割合または重合体ブロック (a) と重合体ブロック (c) のビニル芳香族化合物の含量の和が 3 重量%未満の場合には、得られる熱可塑性エラストマーの機械的強度や耐熱性が劣る。また、重合体ブロック (a) の割合または重合体ブロック (a) と重合体ブロック (c) のビニル芳香族化合物の含量の和が 50 重量%を超える場合は、スチレン系エラストマーの柔軟性およびゴム弾性が劣る傾向がある。

重合体ブロック (b) がモノビニル置換芳香族炭化水素と共役ジエンとのランダム共重合体ブロックである場合、その共役ジエン部分のビニ

ル結合の含量は、通常60%を超える量、好ましくは70%以上、更に好ましくは80%以上である。このビニル結合の含量が60%以下では、樹脂に対する柔軟改良性効果が低下する。なお、ここでいうビニル結合とは、共役ジエン化合物が1，2-又は3，4-結合位の二重結合で重合したモノマーユニットを示す。

水素添加ブロック共重合体の分子構造は、直鎖状、分岐状、放射状、これらの任意の組み合わせの何れであってもよい。これらのブロック共重合体の一般式におけるnの値（整数）は1～5である。nが5を超える場合は、製造が煩雑となり経済的ではなく、5を超えることによる顕著な効果の向上も得られない。なお、nが1未満ではブロック共重合体にはならない。

スチレン系エラストマー（水素添加ブロック共重合体）の重量平均分子量は、ゲルパーミエーションクロマトグラフィーにより測定したポリスチレン換算の値として、通常10～55万、好ましくは15～50万、更に好ましくは20～45万である。重量平均分子量が10万未満の場合は、ゴム弾性および機械的強度が劣る傾向があり、55万を超える場合は、粘度が高くなり成形加工性が劣る傾向がある。

上述の様なスチレン系エラストマー（ビニル芳香族炭化水素・共役ジエンブロック共重合体の水素添加誘導体）は、重合またはブレンドで得ることが出来る。上記のブロック共重合体の製造方法としては、特に制限されないが、例えば、特公昭40-23798号公報、特許第2764746号公報などに記載された方法に従って、リチウム触媒などを使用し、不活性溶媒中でブロック重合させる方法を採用することが出来る。

上記のブロック共重合体の水素添加方法としては、例えば、特公昭42-8704号公報、特公昭43-6636号公報、特開昭59-13

3203号公報、特開昭60-79005号公報などに記載された方法に従って、水素添加触媒を使用し、不活性溶媒中で水素添加する方法を採用することが出来る。この水素添加においては、重合体ブロック (b) 中のオレフィン型二重結合の少なくとも50重量%、好ましくは80重量%以上が水素添加される。水素添加率が50重量%未満の場合は、スチレン系エラストマーの耐候性が劣る傾向がある。また、重合体ブロック (a) 中の芳香族不飽和結合の25重量%以下が水素添加される。

上記の様なビニル芳香族炭化水素・共役ジエンブロック共重合体の水素添加誘導体としては、例えば、シェル・ケミカルズ社の「KRATON-G」、クラレ社の「セプトン」、「ハイブラー」、旭化成社の「タフテック」、JSR社の「ダイナロン」等の市販品がある。

一方、前記のプロピレンランダム共重合体樹脂とは、プロピレンと少量の $\alpha$ -オレフィンとのランダム共重合体を示す。ここで、 $\alpha$ -オレフィンとしては、プロピレンを除く、炭素数2~8の $\alpha$ -オレフィンであり、その具体例としては、エチレン、1-ブテン、3-メチル1-ブテン、3-メチル-1-ペンテン、4-メチル-1-ペンテン、1-オクテン等が挙げられる。これらの中ではエチレンが好ましい。また、上記の $\alpha$ -オレフィンの共重合量は、通常0.1~5重量%、好ましくは1.5~4重量%である。

複室容器を形成するフィルム又はシートの厚さ（全体厚さ）は、通常100~600 $\mu$ m、好ましくは150~450 $\mu$ mである。積層構造の場合、プロピレン系樹脂組成物から成るヒートシール層（複室容器の最内層）の厚さは、通常10 $\mu$ m以上、好ましくは20 $\mu$ m以上であり、その上限値は通常100 $\mu$ mである。

また、複室容器を形成するフィルム又はシートは、フィルム又はシ-

ト間のブロッキングを防止するため、その表面を粗面化することが出来る。また、アンチブロッキング剤やスリップ剤を使用することも出来る。

第1発明の複室容器は、ヒートシールによる公知の製袋化方法によって製造することが出来る。すなわち、サーモフォーミング、ブロー、延伸、裁断、融着などの手法を適宜活用し、円筒状またはフラット状のフィルム又はシート、バリソン等に所定の加工を施して必要な形状・形態に賦形すればよい。

複室容器の製造で最も重要なポイントはヒートシール工程である。すなわち、図1に示す複室容器の場合、強シール部(3a)～(3c)は、十分なヒートシール強度を有していることが必要であるが、弱シール部(4)は、製造時あるいは輸送時においては樹脂フィルム又はシート同士が剥離し難く、使用時(混合時)においては手または器具などで容易に剥離され得る程度のヒートシール強度を有していることが重要である。

具体的には、強シール部(3a)～(3c)の180°剥離強度は、通常3～6kgf/15mmであり、弱シール部(4)の180°剥離強度は、通常0.2～2kgf/15mmであり、強シール部と弱シール部とのヒートシール強度の差は3kgf/15mm以上である。そして、斯かるヒートシール強度の差異は夫々のシール条件のコントロールによってつけることが出来る。

第1発明の複室容器のヒートシール層(複室容器の最内層)を構成する前記のプロピレン系樹脂組成物は、約50℃の広い温度域においてヒートシール温度とシール強度とが略比例するという極めて特異な性質を有している。従って、ヒートシールの際にシール金型の温度を変更するだけで、容易にシール強度を変更することが可能である。すなわち、弱シール部と強シール部とを、シール金型の温度変更だけで容易かつ確実に作

り分けることが出来、更に、弱シール部と強シール部のシール強度（180°剥離強度）における差も3kgf/15mm以上と大きくとることが出来る。

また、弱シール部を形成できる温度域が20℃以上と広いため、ヒートシール温度が多少変化してもヒートシール強度が極端に弱くなったり強くなったりすることがない。従って、弱シール部の形成の際にシール金型の温度が多少変動してもヒートシール強度にばらつきが生じ難いため、確実に弱シール部を形成すること出来る。すなわち、複室容器の大量生産時におけるシール金型の温度管理が容易であり、かつ、不良品の発生率が低減される。

第1発明の複室容器の場合に採用される一般的なヒートシール条件は次の通りである。すなわち、弱シール部の場合、シール金型の温度は120～140℃程度、圧力は1～5kgf/cm<sup>2</sup>程度、時間は1～8秒程度、シール幅は5～20mm程度であり、強シール部の場合、シール金型の温度は150～220℃程度、圧力は1～5kgf/cm<sup>2</sup>程度、時間は1～10秒程度、シール幅は5mm程度以上である。

上記の様な第1発明の複室容器は、使用時には外部から圧力を加え、仕切り部の樹脂フィルム又はシート同士を剥離させて使用するため、収容物のうち少なくとも一つは液体である。上記の様な第1発明の複室容器は、特に、アミノ酸液とブドウ糖液の組合せの様に、混合しておくに変質が起こり易い収容物の組合せに有効である。また、医療用の複室容器の場合には、収容室の数は2～4個が一般的である。

<第2の要旨に係る本発明（第2発明）の複室容器>

次に、第2発明の複室容器について説明する。第2発明の複室容器は、基本的には、第1発明の複室容器と同様に、ヒートシールによって樹脂

フィルム又はシートを製袋化して成り且つ内部に仕切り部が形成されて成る。そして、第2発明の特徴は、複室容器のヒートシール部が、以下の(i)～(iv)に記載の条件を満足するプロピレン系樹脂組成物にて構成されている点にある。

(i) プロピレン含有量が85～95重量%である。

(ii) プロピレン以外の $\alpha$ -オレフィンの含有量(以下「 $\alpha$ t」と示す。単位:重量%)と室温でキシレンに可溶な成分(以下「CXS」と示す)とが次式の関係を満たす。

$$CXS > 5\alpha t - 25 \quad (\text{但し } \alpha t \text{ は } 5 \sim 15 \text{ 重量}\%)$$

(iii) 融点ピーク温度が160℃以上である。

(iv) 引張降伏点応力が15MPa以下である。

第2発明で使用するプロピレン系樹脂組成物の上記の各条件の意義は、第1発明において説明した通りである。また、第2発明で使用するプロピレン系樹脂組成物の製造方法は、特に限定されないが、第1発明と同様に二段重合法が好適に採用される。そして、得られたプロピレン系樹脂組成物は、第1発明の場合と同様に単層のフィルム又はシートとして使用される。更に、これらを使用したヒートシールによる製袋化も第1発明の場合と同様に行なうことが出来る。

<第3の要旨に係る本発明(第3発明)の複室容器>

次に、第3発明の複室容器について説明する。第3発明の複室容器は、基本的には、第1発明の複室容器と同様に、ヒートシールによって樹脂フィルム又はシートを製袋化して成り且つ内部に仕切り部が形成されて成る。そして、第3発明の特徴は、複室容器のヒートシール部が、0.2kgf/15mmのヒートシール強度を与えるヒートシール温度( $T_1$ )(℃)と2.0kgf/15mmのヒートシール強度を与えるヒ-

トシール温度 ( $T_2$ ) ( $^{\circ}\text{C}$ ) との温度差 ( $T_2 - T_1$ ) が  $20^{\circ}\text{C}$  以上であり、且つ、 $3\text{ kg f} / 15\text{ mm}$  以上のヒートシール強度を達成することが出来るプロピレン系樹脂組成物にて構成されている点にある。

なお、第3発明と前述の第1発明または第2発明との関係は次の通りである。すなわち、本願各発明の特徴は、複室容器のヒートシール部の材料として特異的な熱的挙動を示すプロピレン系樹脂組成物を使用した点にある。そして、第1発明または第2発明は組成物の観点から上記の特長点を把握し、第3発明は熱的特性の観点から上記の特長点を把握している。

前述の通り、複室容器の強シール部の  $180^{\circ}$  剥離強度は、通常  $3 \sim 6\text{ kg f} / 15\text{ mm}$  であり、弱シール部の  $180^{\circ}$  剥離強度は、通常  $0.2 \sim 2\text{ kg f} / 15\text{ mm}$  である。また、一般に、ヒートシール部の強度は、ヒートシールの時間が一定の条件下ではヒートシール温度に依存する。

第3発明で使用するプロピレン系樹脂組成物の前記の熱的特性は次の意義を有する。すなわち、温度差 ( $T_2 - T_1$ ) が  $20^{\circ}\text{C}$  以上とは、弱シール部を形成し得るヒートシール温度の範囲が広い (ヒートシール温度の上昇に対するヒートシール強度の増加率が低い) ということの意味する。また、 $3\text{ kg f} / 15\text{ mm}$  以上のヒートシール強度を達成することが出来るとは、強シール部の形成が可能であることを意味する。

強シール部は、シール金型の温度を高めることにより比較的容易に形成することが出来る。しかしながら、弱シール部を形成し得るヒートシール温度の範囲が狭い場合は、1つの材料について上記の様な強シール部を形成した上で弱シール部を形成することは容易ではない。その理由は、ヒートシール温度の多少の変化によって弱シール部が形成されずに強シール部

ル部が形成されるからである。

更に、第3発明で使用するプロピレン系樹脂組成物は、弱シール部を形成し得るヒートシール温度の範囲が広いため、弱シール部と強シール部のシール強度の差を大きくすることが可能となる。

第3発明で使用するプロピレン系樹脂組成物としては、特に限定されないが、前述の様に、第1発明または第2発明で使用したプロピレン系樹脂組成物が好適に使用される。ヒートシールによる製袋化は第1発明の場合と同様に行なうことが出来る。

#### 発明を実施するための最良の形態

以下、本発明を実施例により更に詳細に説明するが、本発明は、その要旨を超えない限り、以下の実施例に限定されるものではない。なお、以下において、特に断りがない限り、「%」は「重量%」を意味する。また、評価方法は次の通りである。

#### <プロピレン系樹脂組成物の組成分析>

(1) (A)成分および(B)成分の組成物全体に対する重量割合：

(B)成分の全重合体中の重量割合(これをB(%)とする)を、得られた全重合体の重量と、第二段階の重合で供給したプロピレンとエチレンの重量とから算出した。これより、(A)成分の全重合体中の重量割合(これをA(%)とする)を、「 $100-B$ 」として算出した。

(2)「室温でキシレンに可溶な成分」の重量割合(CXS)：

第一段階の重合後に生成した重合体をサンプリングし、その試料1gを油浴中のキシレン300ミリリットル中に入れ、キシレンの沸点である140℃で攪拌下に溶解してそのまま1時間攪拌を続ける。続いて攪拌しながら1時間以内に100℃まで降温した後、急冷用油浴に移して



搅拌を継続しながら  $23 \pm 2^{\circ}\text{C}$  まで急冷してポリマーを析出させ、20 分間以上放置した。析出物を濾紙で自然濾過し、濾液をエバポレータを用いて蒸発乾固し、 $120^{\circ}\text{C}$  で2時間減圧乾燥した後、常温まで放冷してその重量を測定して (A) 成分中の「室温でキシレンに可溶な成分」を求め、これと当初の試料量と比較することにより、(A) 成分中の「室温でキシレンに可溶な成分」の重量割合 (これを  $A_s$  (%) とする) を算出した。同様に生成した全重合体中の「室温でキシレンに可溶な成分」を測定し、その重量割合 (これを  $CXS(P)$  (%) とする) を算出した。

次いで、(A) 成分中の「室温でキシレンに可溶な成分」の全重合体中の重量割合 (これを  $CXS(A)$  (%) とする) を「 $A_s \times A / 100$ 」として、また (B) 成分中の「室温でキシレンに可溶な成分」の全重合体中の重量割合 (これを  $CXS(B)$  (%) とする) を「 $CXS(P) - CXS(A)$ 」として、それぞれ算出した。

一方、(A) 成分中の「室温でキシレンに不溶な成分」の全重合体中の重量割合 (これを  $CXIS(A)$  (%) とする) は、「 $A(\%) - CXS(A)(\%)$ 」によって求めた。同様に、(B) 成分中の「室温でキシレンに不溶な成分」の全重合体中の重量割合 (これを  $CXIS(B)$  (%) とする) は、「 $B(\%) - CXS(B)(\%)$ 」によって求めた。

(3) (A) 成分のアイソタクチックインデックス:

上記 (2) と同様にして、第一段階の重合後に生成した重合体 ((A) 成分) をサンプリングし、これについて  $n$ -ヘプタンによるソックスレー抽出を行い、その残渣重量を測定し、試料重量に対する重量%として算出した。

(4) (B) 成分の「室温でキシレンに可溶な成分」中のエチレン含有

量：

上記(2)において得られた第一段階の重合後に生成した重合体の「室温でキシレンに可溶な成分」及び全重合体中の「室温でキシレンに可溶な成分」について、 $^{13}\text{C}$ -NMRスペクトル法によりKang-Bong Lee et. al, Polymer J., 28, 696-702ページ(1996年)に記載の方法に従って、各「室温でキシレンに可溶な成分」のエチレン含有量(それぞれE(A)、E(P)とする。単位：重量%)を測定し、下式によって測定した。

$$\frac{[E(P) - E(A) \times (CXS(A) / CXS(P))]}{[CXS(B) / CXS(P)]}$$

<プロピレン系樹脂組成物の評価>

(1) 試験片サンプルの作成：

プロピレン系樹脂組成物に、酸化防止剤としてテトラキス〔メチレン-3-(3', 5'-ジ-tert-ブチル-4'-ヒドロキシフェニル)プロピオネート〕メタン(チバスベシヤリティーケミカルズ社製「IRGANOX 1010」)、中和剤としてハイドロタルサイト(協和化学社製「アルカマイザーDHT-4A」)を、それぞれプロピレン系樹脂組成物100重量部に対して0.1重量部および0.02重量部ずつ添加し、シリンダー径45mmの二軸押出機(池貝社製「PCM45」)を使用し、設定温度200℃にて熔融混練してペレット化した後、型締め圧100tの射出成形機(日本製鋼所社製「N-100」)を使用し、ホッパー下温度175℃、シリンダー温度220℃、ノズル温度210℃、金型温度40℃にて、試験片サンプルを射出成形した。

(2) 融点ピーク温度：

示差操作熱量計(セイコーインスツルメンツ社製DSC)を使用し、

J I S K 7 1 2 1 に準拠して、昇温速度 1 0 ℃ / 分で融点ピーク温度を測定した。

(3) 引張り降伏点応力：

J I S K 7 1 1 3 に準拠し、2 号形試験片を使用し、温度 2 3 ℃、引張速度 5 0 m m / 分にて測定した。

(4) 曲げ弾性率：

J I S K 7 2 0 3 に準拠し、温度 2 3 ℃にて測定した。

< 積層シートの評価 >

(1) 引張り弾性率：

後述する積層シートについて、J I S K 7 1 1 3 に準拠し、2 号形試験片を使用し、温度 2 3 ℃、引張速度 0 . 5 m m / 分にて測定した。

(2) 高温高压殺菌処理前後の透明性：

後述する複室容器を高温高压調理殺菌試験機（（株）日阪製作所製 R C S / 4 0 R T G N 型）の中に入れた後に加圧し、1 2 1 ℃まで雰囲気温度を上昇させ、3 0 分間保持し、高温高压殺菌処理を施した。処理後、取り出した複室容器から切り出した 2 5 0 μ m 厚のフィルムのヘイズを処理前のヘイズと比較した。ただし、ヘイズの測定は、J I S K 6 7 1 7 に準拠して行った。

実施例 1

< プロピレン系樹脂組成物の調製 >

(1) 固体成分触媒の調製：

窒素置換した内容積 5 0 リットルの攪拌機付反応槽に脱水および脱酸素した n - ヘプタン 2 0 リットルを導入し、次いで、塩化マグネシウム 4 モルとテトラブトキシチタン 8 モルとを導入して 9 5 ℃で 2 時間反応させた後、温度を 4 0 ℃に下げ、メチルヒドロポリシロキサン（粘度 2

0センチストークス) 480ミリリットルを添加し、更に3時間反応させた後、反応液を取り出し、生成した固体成分をn-ヘプタンで洗浄した。

続いて、前記と同様の攪拌機付反応槽に脱水および脱酸素したn-ヘプタン15リットルを導入し、次いで、得られた固体成分をマグネシウム原子換算で3モルを加え、更に、四塩化珪素8モルをn-ヘプタン25ミリリットルに加えた混合液を30℃で30分間かけて導入し、温度を90℃に昇温し、1時間反応させた後、反応液を取り出し、生成した固体成分をn-ヘプタンで洗浄した。

更に、前記と同様の攪拌機付反応槽に脱水および脱酸素したn-ヘプタン5リットルを導入し、次いで、上で得られた四塩化珪素処理したチタン含有固体成分250グラムと、1, 5-ヘキサジエン750グラム、t-ブチルメチルジメトキシシラン130ミリリットル、ジビニルジメチルシラン10ミリリットル、トリエチルアルミニウム225グラムをそれぞれ導入し、30℃で2時間接触させた後、反応液を取り出し、n-ヘプタンで洗浄して固体成分触媒を得た。得られた固体成分触媒は、1, 5-ヘキサジエンの予備重合量がチタン含有固体成分あたり、2.97グラムであった。

## (2) プロピレン/プロピレン-エチレンの二段重合：

内容積550リットルの第一段反応器に、温度70℃で加圧下(70℃においては約3.2MPaになる)において、プロピレンとトリエチルアルミニウム、および、重合体生成速度が20kg/時間となる様な量の前記固体成分触媒とを連続的に供給し、更に、分子量調整剤として水素を連続的に供給し、液相中で第1段階の重合を実施した。

続いて、プロピレンバージ槽を経由して、生成重合体を内容積190

0 リットルの第二段反応器に導入し、温度 60℃ で、圧力 3.0 MPa になる様に、目的とする共重合体の組成割合に応じたプロピレンとエチレンとを連続的に供給し、更に、分子量調整剤として水素を連続的に供給するとともに、活性水素化合物（エタノール）を、第一段階で供給した固体成分触媒中のチタン原子に対して 200 倍モルで、トリエチルアルミニウムに対して 2.5 倍モルになる様に供給し、気相中で重合を実施し、生成重合体を連続的にベッセルに移した後、水分を含んだ窒素ガスを導入して反応を停止させた（第二段階重合）。

上記の第二段階重合の終了後に得られたプロピレン系樹脂組成物は、二軸溶融混練押出機により 190～210℃ の温度範囲で混練してストランド状に押し出し、水冷、カッティング、乾燥してペレットとした。得られたプロピレン系樹脂組成物の組成分析および評価の結果は、後述の表 1 に示す通りであった。

#### <積層シートの作製>

プロピレン系樹脂組成物を内層とし、プロピレン系樹脂組成物とスチレン系エラストマー（JSR 社製「ダイナロン 2320P」）とを 70/30 重量比で混練した組成物を中間層とし、プロピレン系樹脂組成物とプロピレン-エチレンランダム共重合体（エチレン含有量 2.5 重量%）とを 60/40 重量比で混練した組成物を外層とする三層のチューブ状シート（インフレーションシート）を作製した。

作製工程は、前記の内層、中間層、外層に使用する各原料ペレットを多層用のサーキュラーダイ（インフレーションダイ）に供給し、180～230℃ でチューブ状のシートに押し出し、水冷リングで冷却後、5m/分の速度で、厚さ 200  $\mu$ m、折径 200 mm のシートを巻き取った。なお、得られたシートの各層の厚さは、内層約 40  $\mu$ m、中間層約 120  $\mu$ m、

外層約  $40\mu\text{m}$  であった。

#### <複室容器の製袋>

上記の積層シートを使用し、図1に示す形態の医療用複室容器（L1：350mm、L2：200mm）を製袋した。製袋工程は次の通りである。

(i) シートの所定位置を、 $160^{\circ}\text{C}$ に加熱したシール金型で  $4\text{kgf}/\text{cm}^2$  の圧力で約4秒間挟み込み、強シール部（3a）～（3c）を形成する。

(ii) シートの所定位置を、 $130^{\circ}\text{C}$ に加熱したシール金型で  $4\text{kgf}/\text{cm}^2$  の圧力で約4秒間挟み込み、弱シール部（4）を形成する。

(iii) シートを350mm毎に裁断する。

(iv) 舟形ポート7（ポリプロピレン製）を上端部に挿入し、強シールする。

#### <薬液の充填および加熱加圧殺菌>

上記の医療用複室容器の収容室（A）にブドウ糖溶液1400mlを、収容室（B）に重曹（重炭酸ナトリウム）溶液600mlを充填し、各薬液充填口をヒートシールにより密封した。次いで、薬液が封入された上記の複室容器を、加熱加圧殺菌機に入れ、温度 $121^{\circ}\text{C}$ 、時間60分の条件で殺菌した。

#### <複室容器の評価>

上記の医療用複室容器は、柔軟性および透明性に優れており、 $121^{\circ}\text{C}$ の加熱加圧殺菌に耐える耐熱性を有するものであった。また、重金属および溶出物について日本薬局方一般試験法「輸液用プラスチック試験法」に準拠して試験を行ったところ、日本薬局方の基準に適合する安全性を有するものであることが確認された。複室容器の高温高圧殺菌処理

前後の透明性（ヘイズ）の測定結果は、積層シートの引張り弾性率の測定結果と共に後述の表2に示す。

次いで、次の要領でシール強度の測定を行った。先ず、医療用複室容器の弱シール部（4）および強シール部（3a）～（3c）の部分を、長さ45mm（シール部5mmおよび非シール部40mm）、幅15mmの短冊状に切り取り、試験片を作製した。次に、試験機（島津製作所製小型卓上試験機「EZ Test」）を使用し、200mm/分の速度で上記の試験片の180°剥離強度を測定した。測定結果は剥離（引張）強度のピーク値（最大値）で、弱シール部は0.6kgf/15mm、強シール部は4.1kgf/15mmを示した。すなわち、弱シール部は適度な剥離性を有し、強シール部は十分な強度を有しており、かつ、弱シール部と強シール部のシール強度の差が3.5kgf/15mmと、従来の複室容器ではなし得なかった大きな差を設けることが出来た。

<ヒートシール試験例>

実施例1で得られた積層シートを使用し、熱シール条件として、圧力4kgf/cm<sup>2</sup>、時間約5秒間に変更せず、シール温度（シール金型の表面温度）を110～220℃まで10℃ずつ変更して12種類のシール部を形成した。そして、このシートをオートクレーブにて温度121℃、時間60分の条件で加熱加圧した。その後、実施例1と同様にして試験片を作成してヒートシール強度の測定を行った。測定結果は、表3中の「実施例1」の欄に示す。

#### 比較例1

実施例1において、プロピレン系樹脂組成物の調製の際に、「室温でキシレンに可溶な成分」、「室温でキシレンに不溶な成分」等の割合が実施例1で得られたプロピレン系樹脂組成物とは異なる様に、主に原料

モノマー（プロピレン等）の仕込量を変更した以外は、実施例１と同様に多段重合してプロピレン系樹脂組成物を得た。そして、得られたプロピレン系樹脂組成物をヒートシール層として使用した以外は、実施例１と同様に積層シートを作成した。

そして、上記の積層シートを使用し、実施例１と同様に、複室容器の製袋化、薬液の充填および加熱加圧殺菌、複室容器の高温高圧殺菌処理前後の透明性（ヘイズ）の測定、ヒートシール試験を行った。ただし、この場合は、シール温度を１６０～２００℃まで１０℃ずつ変更して５種類のシール部を形成した。透明性の測定結果は積層シートの引張り弾性率の測定結果と共に後述の表２に示す。また、ヒートシール試験の結果は、後述する表３の「比較例１」の欄に示す。



表 1

&lt;プロピレン系樹脂組成物の組成分析および評価&gt;

項 目	結 果	
	実施例 1	比較例 1
(A) 成分の割合 (%)	40.6	8.3
(A) 成分中の「室温でキシレンに不溶な成分」の割合 (%)	40.4	8.1
(A) 成分中の「室温でキシレンに可溶な成分」の割合 (%)	0.2	0.2
(A) 成分のアイソタクチックインデックス (%)	98.6	96.5
(B) 成分の割合 (%)	59.4	91.7
(B) 成分中の「室温でキシレンに不溶な成分」の割合 (%)	24.9	79.3
(B) 成分中の「室温でキシレンに可溶な成分」の割合 (%)	34.5	12.4
(B) 成分中の「室温でキシレンに可溶な成分」中のエチレン含有量 (%)	18.7	5.5
重合体中のプロピレン含有量 (%)	89.8	94.5
「 $\alpha$ t」 (%)	10.2	5.5
「C X S」 (%)	34.7	12.6
5 $\alpha$ t - 2 5	26.0	2.5
融点ピーク温度 (°C)	164.2	134.6
引張降伏点応力 (MP a)	12.8	16.8
曲げ弾性率 (MP a)	318	482

表 2

&lt;積層シートの評価&gt;

項 目	結 果	
	実施例 1	比較例 1
引張り弾性率 (MP a)	230	350
高温高圧殺菌処理前の透明性 (ヘイズ) (%)	3	6
高温高圧殺菌処理後の透明性 (ヘイズ) (%)	3	8

表 3

&lt;ヒートシール試験の結果&gt;

シール温度 (℃)	シール強度 (K g f / 15 mm)	
	実施例 1	比較例 1
110	0.1 (シール強度不足)	—
120	0.2 (弱シール)	—
130	0.5 (弱シール)	—
140	1.2 (弱シール)	—
150	3.5 (強シール)	—
160	4.3 (強シール)	0.1 (シール強度不足)
170	4.8 (強シール)	0.2 (弱シール)
180	5.0 (強シール)	3.9 (強シール)
190	4.2 (強シール)	3.8 (強シール)
200	4.0 (強シール)	3.6 (強シール)
210	4.0 (強シール)	—
220	4.2 (強シール)	—
T 1	120	170
T 2	145	175
T 2 - T 1	25	5

T 1 : 0.2 K g f / 15 mm のヒートシール強度を与えるヒートシール温度

T 2 : 2.0 K g f / 15 mm のヒートシール強度を与えるヒートシール温度

表3の測定結果より次の事項が明らかである。すなわち、本発明で使用するプロピレン系樹脂組成物の場合は、120～180℃の広いシール温度域（60℃）において、熱シール温度とシール強度とが略比例している。従って、弱シールが可能なシール温度も120～140℃と温度域（20℃）が広がっており、シール温度を変更することで容易にヒートシール強度をコントロールすることが出来る。また、弱シール及び強シールの可能な温度域が共に広いため、シール温度が多少変動しても所望の強度でのシールが可能である。これに対し、従来の樹脂組成物の場合は、弱シールが可能な温度が170℃前後の狭い温度域に限られている。従って、シール温度の僅かな変化でシール強度が極端に変わるため、弱シールの強度のコントロールが難しい。

#### 産業上の利用可能性

以上説明した本発明によれば、ヒートシールによって樹脂フィルム又はシートを製袋化して成り且つ内部に仕切り部が形成された複室容器であって、容器内の仕切り部と容器の周縁部分とのヒートシール強度の差を従来よりも大きくすることが出来、仕切り部を形成する際のヒートシール金型の温度管理が容易であり、更に、医療分野に使用するが可能な、安全性、柔軟性、透明性、耐熱性に優れた複室容器が提供され、本発明の工業的価値は顕著である。

## 請 求 の 範 囲

1. ヒートシールによって樹脂フィルム又はシートを製袋化して成り且つ内部に仕切り部が形成された複室容器であって、ヒートシール部が、第1段重合によって得られた下記(A)成分と第2段重合によって得られた下記(B)成分とを含有し、両成分の合計量に対する(A)成分の割合が10～60重量%で(B)成分の割合が40～90重量%であるプロピレン系樹脂組成物にて構成されていることを特徴とする複室容器。

(A)成分：アイソタクチックインデックスが90%以上のプロピレンを主成分とする重合体成分。

(B)成分：プロピレンとエチレンとを必須成分とする、プロピレンと炭素原子数8以下の他の $\alpha$ -オレフィンとの共重合体から成り、室温でキシレンに不溶な成分が(A)成分および(B)成分を合わせた全重合体中の20重量%超過70重量%以下であり、室温でキシレンに可溶な成分が(A)成分および(B)成分を合わせた全重合体中の10重量%以上60重量%以下であって、室温でキシレンに可溶な成分中のプロピレン以外の $\alpha$ -オレフィンの含有量が20重量%未満である共重合体成分。

2. 仕切り部の樹脂フィルム又はシート同士が剥離可能に構成されている請求の範囲1に記載の複室容器。

3. プロピレン系樹脂組成物が以下の(i)～(iv)に記載の条件を満足する請求の範囲1に記載の複室容器。

(i) (A)成分および(B)成分を合わせた全重合体中のプロピレン含有量が85～95重量%である。

(ii) (A)成分および(B)成分を合わせた全重合体中のプロピレン以

外の  $\alpha$ -オレフィンの含有量（以下「 $\alpha t$ 」と示す。単位：重量％）と室温でキシレンに可溶な成分（以下「 $CXS$ 」と示す）とが次式の関係を満たす。

$$CXS > 5\alpha t - 25 \quad (\text{但し } \alpha t \text{ は } 5 \sim 15 \text{ 重量}\%)$$

(iii) 融点ピーク温度が  $160^\circ\text{C}$  以上である。

(iv) 引張降伏点応力が  $15\text{ MPa}$  以下である。

4. 樹脂フィルム又はシートが3層以上から成り、ヒートシールされる最内層がプロピレン系樹脂組成物、中間層がプロピレン系樹脂組成物とスチレン系エラストマーとから成る樹脂組成物、最外層がプロピレンランダム共重合体樹脂またはプロピレン系樹脂組成物とプロピレンランダム共重合体樹脂とから成る樹脂組成物にてそれぞれ構成されている請求の範囲1に記載の複室容器。

5. ヒートシールによって樹脂フィルム又はシートを製袋化して成り且つ内部に仕切り部が形成された複室容器であって、ヒートシール部が、以下の(i)～(iv)に記載の条件を満足するプロピレン系樹脂組成物にて構成されていることを特徴とする複室容器。

(i) プロピレン含有量が  $85 \sim 95$  重量％である。

(ii) プロピレン以外の  $\alpha$ -オレフィンの含有量（以下「 $\alpha t$ 」と示す。単位：重量％）と室温でキシレンに可溶な成分（以下「 $CXS$ 」と示す）とが次式の関係を満たす。

$$CXS > 5\alpha t - 25 \quad (\text{但し } \alpha t \text{ は } 5 \sim 15 \text{ 重量}\%)$$

(iii) 融点ピーク温度が  $160^\circ\text{C}$  以上である。

(iv) 引張降伏点応力が  $15\text{ MPa}$  以下である。

6. プロピレン系樹脂組成物が、第1段重合によって得られた下記(A)成分と第2段重合によって得られた下記(B)成分とを含有し、両成分

の合計量に対する (A) 成分の割合が 10 ~ 60 重量% で (B) 成分の割合が 40 ~ 90 重量% である請求の範囲 5 に記載の複室容器。

(A) 成分: アイソタクチックインデックスが 90 % 以上のプロピレンを主成分とする重合体成分。

(B) 成分: プロピレンとエチレンとを必須成分とする、プロピレンと炭素原子数 8 以下の他の  $\alpha$ -オレフィンとの共重合体から成り、室温でキシレンに不溶な成分が (A) 成分および (B) 成分を合わせた全重合体中の 20 重量% 超過 70 重量% 以下であり、室温でキシレンに可溶な成分が (A) 成分および (B) 成分を合わせた全重合体中の 10 重量% 以上 60 重量% 以下であって、室温でキシレンに可溶な成分中のプロピレン以外の  $\alpha$ -オレフィンの含有量が 20 重量% 未満である共重合体成分。

7. 仕切り部の樹脂フィルム又はシート同士が剥離可能に構成されている請求の範囲 5 に記載の複室容器。

8. 樹脂フィルム又はシートが 3 層以上から成り、ヒートシールされる最内層がプロピレン系樹脂組成物、中間層がプロピレン系樹脂組成物とスチレン系エラストマーとから成る樹脂組成物、最外層がプロピレンランダム共重合体樹脂またはプロピレン系樹脂組成物とプロピレンランダム共重合体樹脂とから成る樹脂組成物にてそれぞれ構成されている請求の範囲 5 に記載の複室容器。

9. ヒートシールによって樹脂フィルム又はシートを製袋化して成り且つ内部に仕切り部が形成された複室容器であって、ヒートシール部が、 $0.2 \text{ kg f} / 15 \text{ mm}$  のヒートシール強度を与えるヒートシール温度 ( $T1$ ) ( $^{\circ}\text{C}$ ) と  $2.0 \text{ kg f} / 15 \text{ mm}$  のヒートシール強度を与えるヒートシール温度 ( $T2$ ) ( $^{\circ}\text{C}$ ) との温度差 ( $T2 - T1$ ) が  $20^{\circ}\text{C}$  以

上であり、且つ、 $3\text{ kg f} / 15\text{ mm}$ 以上のヒートシール強度を達成することが出来るプロピレン系樹脂組成物にて構成されていることを特徴とする複室容器。

10. プロピレン系樹脂組成物が、第1段重合によって得られた下記(A)成分と第2段重合によって得られた下記(B)成分とを含有し、両成分の合計量に対する(A)成分の割合が10～60重量%で(B)成分の割合が40～90重量%である請求の範囲9に記載の複室容器。

(A)成分：アイソタクチックインデックスが90%以上のプロピレンを主成分とする重合体成分。

(B)成分：プロピレンとエチレンとを必須成分とする、プロピレンと炭素原子数8以下の他の $\alpha$ -オレフィンとの共重合体から成り、室温でキシレンに不溶な成分が(A)成分および(B)成分を合わせた全重合体中の20重量%超過70重量%以下であり、室温でキシレンに可溶な成分が(A)成分および(B)成分を合わせた全重合体中の10重量%以上60重量%以下であって、室温でキシレンに可溶な成分中のプロピレン以外の $\alpha$ -オレフィンの含有量が20重量%未満である共重合体成分。

11. プロピレン系樹脂組成物が、以下の(i)～(iv)に記載の条件を満足する請求の範囲9に記載の複室容器。

(i) プロピレン含有量が85～95重量%である。

(ii) プロピレン以外の $\alpha$ -オレフィンの含有量(以下「 $\alpha t$ 」と示す。単位：重量%)と室温でキシレンに可溶な成分(以下「CXS」と示す)とが次式の関係を満たす。

$$CXS > 5\alpha t - 25 \quad (\text{但し } \alpha t \text{ は } 5 \sim 15 \text{ 重量}\%)$$

(iii) 融点ピーク温度が160℃以上である。



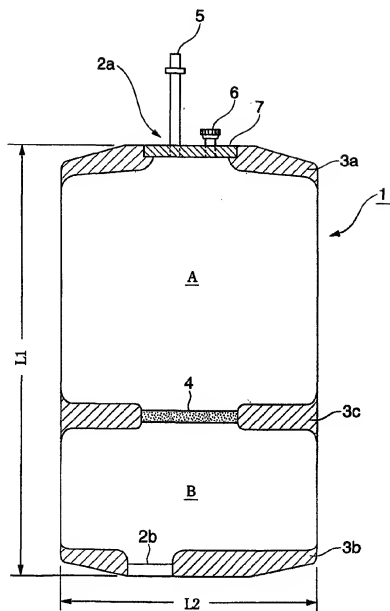
(iv) 引張降伏点応力が15MPa以下である。

12. 仕切り部の樹脂フィルム又はシート同士が剥離可能に構成されている請求の範囲9に記載の複室容器。

13. 樹脂フィルム又はシートが3層以上から成り、ヒートシールされる最内層がプロピレン系樹脂組成物、中間層がプロピレン系樹脂組成物とスチレン系エラストマーとから成る樹脂組成物、最外層がプロピレンランダム共重合体樹脂またはプロピレン系樹脂組成物とプロピレンランダム共重合体樹脂とから成る樹脂組成物にてそれぞれ構成されている請求の範囲9に記載の複室容器。

1 / 1

第 1 図



## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

## A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl<sup>7</sup> B65D81/32, B65D30/22, A61J1/05, B32B27/32, C08J5/18

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

## B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl<sup>7</sup> B65D81/32, B65D30/22, A61J1/05, C08L23/14, B32B27/32, C08J5/18

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho	1922-1996	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2002
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2002	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2002

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
P, A	JP 2001-226499 A (Nipro Corp.), 21 August, 2001 (21.08.01), Claim 1; Par. No. [0019] & EP 1106644 A1 & US 2002/9563 A1	1-13
Y	JP 2000-5276 A (Shinsozai Sogo Kenkyusho Kabushiki Kaisha), 11 January, 2000 (11.01.00), Claim 1; Par. No. [0006] (Family: none)	1-13
Y	JP 2000-7050 A (Otsuka Pharmaceutical Factory, Inc.), 11 January, 2000 (11.01.00), Par. Nos. [0021] to [0022] (Family: none)	1-13

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C.
 ☐ See patent family annex.

- |  |   |
|--|---|
| <p>* Special categories of cited documents:</p> <p>"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance</p> <p>"E" earlier document but published on or after the international filing date</p> <p>"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)</p> <p>"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means</p> <p>"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed</p> | <p>"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention</p> <p>"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone</p> <p>"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art</p> <p>"&amp;" document member of the same patent family</p> |
|--|---|

 Date of the actual completion of the international search  
17 September, 2002 (17.09.02)

 Date of mailing of the international search report  
08 October, 2002 (08.10.02)

 Name and mailing address of the ISA/  
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP02/05610

## C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	JP 8-229099 A (Terumo Corp.), 10 September, 1996 (10.09.96), Par. Nos. [0025] to [0029] (Family: none)	1-13
Y	JP 7-285201 A (Hymonto Inc.), 31 October, 1995 (31.10.95), Par. Nos. [0005] to [0008] & EP 659551 A1 & US 5500284 A	1-13
Y	JP 9-131838 A (PCD-Polymere Gesellschaft mbH.), 20 May, 1997 (20.05.97), Claim 1 & EP 765742 A1 & US 5837369 A	1-13
Y	JP 7-371 B2 (Sumitomo Chemical Co., Ltd.), 11 January, 1995 (11.01.95), Claim 1 & EP 252718 A2 & US 4786562 A	1-13

## A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl. <sup>7</sup> B65D 81/32, B65D 30/22, A61J 1/05, B32B27/32, C08J 5/18

## B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl. <sup>7</sup> B65D 81/32, B65D 30/22, A61J 1/05, C08L 23/14, B32B 27/32, C08J 5/18

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報 1922-1996年  
 日本国公開実用新案公報 1971-2002年  
 日本国登録実用新案公報 1994-2002年  
 日本国実用新案登録公報 1996-2002年

国際調査で使った電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

## C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリ*	引用文献名 及び一部の箇所に関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
PA	JP 2001-226499 A (ニプロ株式会社) 2001.08.21, 請求項1, [0019] 欄 & EP 1106644 A1 & US 2002/9563 A1	1-13
Y	JP 2000-5276 A (株式会社新素材総合研究所) 2000.01.11, 請求項1, [0006] 欄 (ファミリーなし)	1-13

☒ C欄の続きにも文献が列挙されている。☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

## \* 引用文献のカテゴリ

「A」 特に関連のある文献ではなく、一般の技術水準を示すもの

「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの

「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)

「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献

「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの

「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの

「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの

「&amp;」 同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

17.09.02

国際調査報告の発送日

08.10.02

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/JP)

郵便番号100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

石田 宏之



3N 9258

電話番号 03-3581-1101 内線 6256

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
Y	JP 2000-7050 A (株式会社大塚製薬工場) 2000. 01. 11, [0021] - [0022] 欄 (ファミリーなし)	1-13
Y	JP 8-229099 A (テルモ株式会社) 1996. 09. 10, [0025] - [0029] 欄 (ファミリーなし)	1-13
Y	JP 7-285201 A (ハイモント, インコーポレーテッド) 1995. 10. 31, [0005] - [0008] 欄 & EP 659551 A1 & US 5500284 A	1-13
Y	JP 9-131838 A (ペー・ツェー・デー・ポリメレ・ゲゼルシャフト・ミト・ ベシュレンクテル・ハフツング) 1997. 05. 20, 請求項1 & EP 765742 A1 & US 5837369 A	1-13
Y	JP 7-371 B2 (住友化学工業株式会社) 1995. 01. 11, 請求項1 & EP 252718 A2 & US 4786562 A	1-13